

LIXIVIACION DE UN CONCENTRADO DE SULFUROS DE COBRE CON
SULFATO FERRICO. CINETICA Y MECANISMO.

I. Palencia (*), F. Carranza (*) y J. Pereda (*)

RESUMEN

Se estudia la cinética de la lixiviación de un concentrado de cobre con sulfato férrico en discontinuo. La velocidad de reacción está controlada por la etapa de difusión a través de una capa de producto de reacción, y es prácticamente independiente de la concentración inicial de ión férrico por encima de la estequiométrica.

El empleo de sulfato férrico como agente lixivante ofrece, entre otras ventajas, la posibilidad de regenerar ión férrico mediante un método barato y eficaz como es la oxidación bacteriana del ión ferroso.

Obtenida la información cinética del proceso a partir del estudio en discontinuo, se hace un estudio de variables, a partir del cual se concluye que la variable limitante del proceso continuo es el tiempo medio de residencia cuando la concentración de ión férrico es superior a la estequiométrica necesaria para disolver el concentrado.

Durante el transcurso de la reacción se forma sobre la partícula del concentrado una capa de producto de reacción, lo que da lugar a que, incluso a tiempos medios de residencia elevados, se consigan extracciones de cobre relativamente bajas.

LIXIVIACION DE UN CONCENTRADO DE SULFUROS DE COBRE CON SULFATO FERRICO.

CINETICA Y MECANISMO.

I. Palencia (*), F. Carranza (*) y J. Pereda (*)

1. INTRODUCCION

Los concentrados de sulfuros de cobre, obtenidos por flotación de sulfuros complejos, constituyen la materia prima más importante en la industria del cobre. Actualmente, su tratamiento pirometalúrgico tradicional presenta una serie de inconvenientes, derivados del elevado contenido en impurezas que presentan los concentrados, así como inconvenientes generales de los procesos pirometalúrgicos aplicados a sulfuros: saturación del mercado de ácido sulfúrico y contaminación atmosférica por SO_2 .

Como alternativa a los métodos pirometalúrgicos, los procesos hidrometalúrgicos pueden desempeñar un importante papel en el tratamiento y beneficio de los concentrados de sulfuros metálicos. Los procesos hidrometalúrgicos presentan una serie de ventajas sobre los procesos pirometalúrgicos:

- Aprovechamiento de menas pobres que no pueden ser procesadas económicamente por los métodos convencionales.
- Tratamiento de minerales complejos, con posibilidad de tratamiento integral.
- Se evita la formación de SO_2 y, por tanto, los riesgos de contaminación por este gas. Asimismo, se elude la obligación de producir ácido sulfúrico.

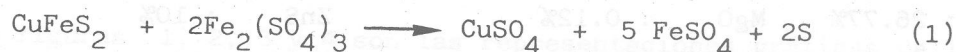
Entre todos los sulfuros de cobre, la calcopirita, $CuFeS_2$, es el más abundante en la naturaleza y en muchos concentrados es la única fuente de cobre.

Entre todos los agentes lixiviantes usados para lixiviar calcopirita a presión atmosférica, el sulfato férrico presenta, frente a los demás, una serie de ventajas: ofrece la posibilidad de lixiviar calcopirita a bajo coste, con problemas de corrosión mínimos, y permite, además, regenerar el ácido sulfúrico y el ión férrico; el ácido sulfúrico puede regenerarse durante el refinado electrolítico del cobre y el ión férrico por oxida-

* Del Dpto. de Ing. Química. Facultad de Químicas. Universidad de Sevilla.

dación química o bacteriana del ión ferroso contenido en el licor de lixiviación (1).

En disoluciones de sulfato férrico en ácido sulfúrico, la calcopirita se disuelve según la siguiente reacción:



Uno de los aspectos más significativos de esta reacción es la formación de una capa de azufre elemental densa y tenaz que ha sido detectada por difracción de rayos X (2). La velocidad de reacción está controlada por la difusión a través de un producto de reacción sólido que según ciertos autores es el azufre elemental (2, 3, 4, 5) y según otros es un sulfuro metálico semiconductor (6, 7).

2. PLAN DE TRABAJO

El Plan de Trabajo seguido en el presente estudio ha sido:

1. Determinación de la influencia de las variables que afectan a la lixiviación de un concentrado de cobre con sulfato férrico en discontinuo.
2. Determinación de la influencia de las variables que afectan a la lixiviación de un concentrado de cobre con sulfato férrico en continuo.
3. Investigación del mecanismo de la lixiviación de un concentrado de cobre con sulfato férrico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

3.1.1. Disolución lixivante.— Las disoluciones de agente lixivante se prepararon con sulfato férrico del 75% de riqueza disuelto en ácido sulfúrico 0.25 M.

3.1.2. Concentrado de cobre.— El concentrado de cobre utilizado procede de las minas de Riotinto (Huelva) y ha sido suministrado por la empresa Riotinto Minera S.A. Se trata de un concentrado de flotación de tamaño medio de partícula $34.8 \mu\text{m}$ y cuyo análisis químico y composición mineralógica aparecen en la tabla I.

TABLA I.- COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA DEL CONCENTRADO DE COBRE

Composición química		Composición mineralógica
Cu : 19.7%	Al ₂ O ₃ : 0.56%	CuFeS ₂ : 49%
S : 35.75%	CaO : 1.5%	FeS ₂ : 24%
Fe : 26.77%	MgO : 0.12%	ZnS : 10%
Zn : 7.03%	Ag : 0.0075%	Oxidos, inertes, etc.: 17%
Pb : 0.48%	Au : 0.000065%	
SiO ₂ : 1.5%		

3.2. Pruebas de lixiviación

3.2.1. Discontinuo.- Todas las pruebas de lixiviación se realizaron en reactores agitados de un litro de capacidad. El criterio químico utilizado para realizar el seguimiento del proceso fue la concentración de cobre y la concentración de cinc disueltos. La extensión de la reacción se calculó en términos de las fracciones de cobre y cinc extraídas a partir del concentrado (α_{Cu} y α_{Zn}).

3.2.2. Contínuo.- La reacción de lixiviación tuvo lugar en un reactor en camisado de 10 litros de capacidad al que se alimentaron dos corrientes independientes, pulpa (concentrado de cobre y agua destilada) y disolución lixivante y del que salía continuamente una corriente de licor de lixiviación.

El flujo total de entrada al reactor, Q , es la suma del flujo de pulpa y el flujo de sulfato férrico y puede calcularse a partir de la expresión siguiente: $Q = V/\tau$, donde V es el volumen de reacción y τ el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor. En la corriente de salida se determinaron las concentraciones de cobre e hierro por espectrofotometría de absorción atómica y la concentración de ión ferroso por valoración con dicromato potásico. La prueba de lixiviación se dio por finalizada cuando se alcanzó el estado estacionario; éste se consideró alcanzado cuando la concentración de cobre varió menos del 5% en un tiempo de reacción igual al tiempo medio de residencia. La extensión o grado de conversión de la reacción se calculó en términos de la fracción de

cobre extraída a partir del concentrado.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES. TRATAMIENTO Y DISCUSION

4.1. Lixiviación en discontinuo

Las figuras 1, 2, 3 y 4 son las representaciones gráficas de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de lixiviación en discontinuo en las que la variable ha sido: a) la concentración inicial de ión férrico (Figs. 1 y 2) y b) la temperatura (Figs. 3 y 4). Se han representado las fracciones de cobre y cinc extraídas a partir del concentrado frente al tiempo.

4.1.1. Influencia de la concentración inicial de Fe^{3+}

Comparando las figuras 1 y 2 puede observarse que la velocidad de disolución del cinc es mayor que la velocidad de disolución del cobre en todos los casos. Los resultados se ajustan a la ecuación cinética que rige los procesos cuya velocidad de reacción está controlada por la etapa de difusión a través de una capa de producto de reacción:

$$K t = \frac{2 M D C}{\gamma \rho r_0^2} t = 1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \quad (2)$$

donde:

K: constante cinética.

t: tiempo de reacción.

M: peso molecular del concentrado de cobre.

D: coeficiente de difusividad del reactivo.

C: concentración del reactivo.

γ : factor estequiométrico. Para la reacción 1 vale 4.

ρ : densidad del concentrado de cobre.

Representando el término $1 - 2/3 \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$ frente a t, se obtienen rectas cuyas pendientes son precisamente las constantes cinéticas. Calculadas estas constantes cinéticas, se observa que la reacción está favorecida para concentraciones bajas de reactivo.

4.1.2. Influencia de la temperatura

En las figuras 3 y 4 puede observarse que, tanto para la disolución de cobre como para la disolución de cinc, la velocidad de lixiviación aumenta con la temperatura y se observa de nuevo una velocidad de lixiviación mayor para el cinc que para el cobre. Aplicando la ecuación (2), se calculan las constantes cinéticas para cada temperatura y a partir de estos valores, y aplicándoles la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

donde:

K_0 : factor de frecuencia.

E : energía de activación.

R : constante de los gases.

T : temperatura.

se calculan las energías de activación, que resultan ser 10.5 Kcal/mol para la disolución de cobre y 16.7 Kcal/mol para la disolución de cinc. Estos valores son algo elevados para un proceso controlado difusionalmente.

4.2. Lixiviación en continuo

Las figuras 5, 6 y 7 son las representaciones gráficas de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de lixiviación en continuo en las que la variable ha sido a) el tiempo medio de residencia, b) el cociente concentración inicial de ión férrico/concentración máxima de cobre que puede ponerse en disolución (cociente designado con la letra η) y c) concentración de ácido sulfúrico.

4.2.1. Influencia del tiempo medio de residencia

En todas las pruebas de esta serie, el cociente η empleado ha sido mayor que 4. Considerando que para la reacción de calcopirita con sulfato férrico el cociente η estequiométrico vale 3.52, valores mayores a 4 aseguran que esta variable no será limitante del proceso en ningún caso.

De la observación de la figura 5 puede afirmarse que, para las condiciones experimentales dadas, el grado de conversión en el estado estacionario (α_{Cu}) aumenta con el tiempo medio de residencia. Este aumento es prácticamente lineal hasta un tiempo medio de residencia de 120 min, por encima del cual se observa una relación parabólica entre las dos variables, y por encima de 500 min, el grado de conversión en el estado estacionario se hace prácticamente constante, tendiendo a un valor de 0.43-0.44.

Estos resultados vienen a confirmar el hecho, ya probado en los estudios en discontinuo, de que durante el transcurso de la reacción se forma sobre la partícula del concentrado una capa de producto de reacción que actúa como barrera a la difusión, retardando el avance de la reacción, lo que da lugar a que, incluso a tiempos medios de residencia elevados, se consigan extracciones de cobre relativamente bajas (del orden del 40% para $\tau = 6h$).

4.2.2. Influencia del cociente $\eta = |Fe^{3+}|_i / |Cu^{2+}|_{m\acute{a}x.}$

En la figura 6 puede observarse que el grado de conversión en el estado estacionario aumenta con η hasta un valor de este cociente próximo a 1, por encima del cual se mantiene prácticamente constante en un valor de 0.36. Puede afirmarse, por tanto, que, en las condiciones experimentales indicadas, con un tiempo medio de residencia de 250 min, la reacción no avanza más del 36% y que es suficiente una relación de concentraciones $|Fe^{3+}|_i / |Cu^{2+}|_{m\acute{a}x.}$ igual a 1 para alcanzar esta conversión.

Estos resultados indican la existencia de una barrera pasivante en la superficie del concentrado que, en principio, puede asignarse a la capa de producto de reacción que se forma sobre la superficie sólida.

Teniendo en cuenta que el grado de conversión en el estado estacionario depende significativamente del tiempo medio de residencia para valores de éste comprendidos entre 0 y 500 min, se creyó conveniente explorar la influencia de la variable η para un tiempo medio de residencia mayor a 250 min, con objeto de asegurar que esta variable no sea limitante del proceso.

A tal efecto se han comparado tres pruebas de lixiviación con un tiempo medio de residencia de 500 min y diferentes valores de η , cuyos resultados se muestran en la tabla II.

TABLA II. INFLUENCIA DEL COCIENTE $|Fe^{3+}|_i / |Cu^{2+}|_{m\acute{a}x.}$

$T = 90^{\circ}C$ $\tau = 500min$ $D_p = 0,8\%$ $ SO_4 H_2 = 0.125 M$	η	α
	1.01	0.370
	2.12	0.422
	4.27	0.426

En la tabla II se observa que para un tiempo medio de residencia de 500 min, el grado de conversión máximo que puede alcanzarse es de 0.42-0.43 y que para valores superiores a 2 se mantiene constante. Como tiempos medios de residencia superiores a 500 min no son significativos en el proceso, valores de η superiores a 2 tampoco serán significativos.

4.2.3. Influencia de la concentración de ácido sulfúrico

En la figura 7 puede observarse que la concentración de ácido es una variable que introduce cambios poco significativos en el rendimiento del proceso. Por otra parte, es una variable poco elástica en su nivel inferior, ya que la acidez que incorpora la propia disolución lixivante está por encima de la concentración limitante.

4.3. Investigación del mecanismo de reacción

Dada la controversia existente en la reciente bibliografía acerca de la naturaleza de la barrera de difusión en la reacción de la calcopirita con sulfato férrico así como sobre el mecanismo del proceso que invalida la acción pasivante de la barrera, se realizaron pruebas de lixiviación en las que:

- 1) se eliminó la capa de azufre elemental (detectada por espectroscopía de XPS) producido en una lixiviación previa.
- 2) se adicionó al sulfato férrico iones Ag^+ , Hg^{2+} o As^{3+} , iones que forman sus correspondientes sulfuros sobre la superficie de la calcopiri

ta (de mayor potencial que ésta), conduciendo a la formación de un par galvánico $\text{CuFeS}_2/\text{Me}_x\text{S}_y$, donde M es el metal correspondiente.

Realizadas las pruebas de lixiviación (8), se observó que:

- 1) la lixiviación de un concentrado de cobre recubierto por una capa de azufre elemental tiene lugar prácticamente a la misma velocidad que si se elimina dicha capa, lo cual indica que el azufre elemental no constituye la barrera a la difusión.
- 2) mediante la activación del concentrado de cobre por adición de sales de Ag, Hg o As se consigue una notable mejora en la disolución de cobre respecto al concentrado sin inclusión de sulfuros extraños.

Los resultados obtenidos (8) refuerzan la hipótesis de que tiene lugar un mecanismo de lixiviación por formación de pares galvánicos, similar al de los procesos de corrosión. En apoyo de esta hipótesis se encuentra también el hecho experimental de que la velocidad de disolución del sulfuro de cinc (presente en el concentrado), de menor potencial y por tanto menos noble que la calcopirita, es mayor que la velocidad de disolución de ésta.

5. CONCLUSIONES

1. En la reacción de lixiviación del concentrado de cobre con sulfato férrico la etapa controlante de velocidad es la difusión a través de una capa de producto de reacción.
2. La velocidad de disolución de cobre aumenta con la temperatura, siendo la energía de activación del orden de 10 Kcal/mol.
3. La cinética del proceso es prácticamente independiente de la concentración inicial del ión férrico por encima de la estequiométrica.
4. En la lixiviación del concentrado de cobre con sulfato férrico en continuo, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de ácido por encima de 0.125 M.
5. La variable limitante del proceso continuo es el tiempo medio de residencia cuando la concentración de ión férrico está por encima de la estequiométrica necesaria para disolver el concentrado.
6. En la lixiviación del concentrado de cobre con sulfato férrico se

forma una capa de azufre elemental sobre la superficie del concentrado, el cual no constituye la barrera de difusión que controla la velocidad de reacción. Dicha barrera deberá consistir en una modificación estructural de la propia superficie de la calcopirita.

7. El mecanismo de la reacción de lixiviación es un mecanismo de reacción por formación de pares galvánicos, similar al de los procesos de corrosión.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1). R.J. ROMAN y R.R. BENNER. Mineral Sci. Eng. 5 (1), 1973: 3-24.
- (2). J.E. DUTRIZAC, R.J.C. MACDONALD y T.R. INGRAHAM. Trans. Met. Soc. AIME 245, 1969: 955-959.
- (3). P.B. MUÑOZ, J.D. MILLER y M.E. WADSWORTH. Met. Trans. 10 B (2), 1979: 149-158.
- (4). H.G. LINGE. Hydrometallurgy 2, 1976: 51-64.
- (5). J.P. BAUR. U.S. Bur. Miner., 1974, R.I. 7823.
- (6). A.J. PARKER, R.L. PAUL y G.P. POWER. Austr. J. Chem. 34, 1981: 305-316.
- (7). A.J. PARKER, R.L. PAUL y G.P. POWER. Austr. J. Chem. 34, 1981: 13-34.
- (8). F. BARRIGA MATEOS, I. PALENCIA PEREZ y F. CARRANZA MORA. Hydrometallurgy 19 (2), 1987: 159-167.

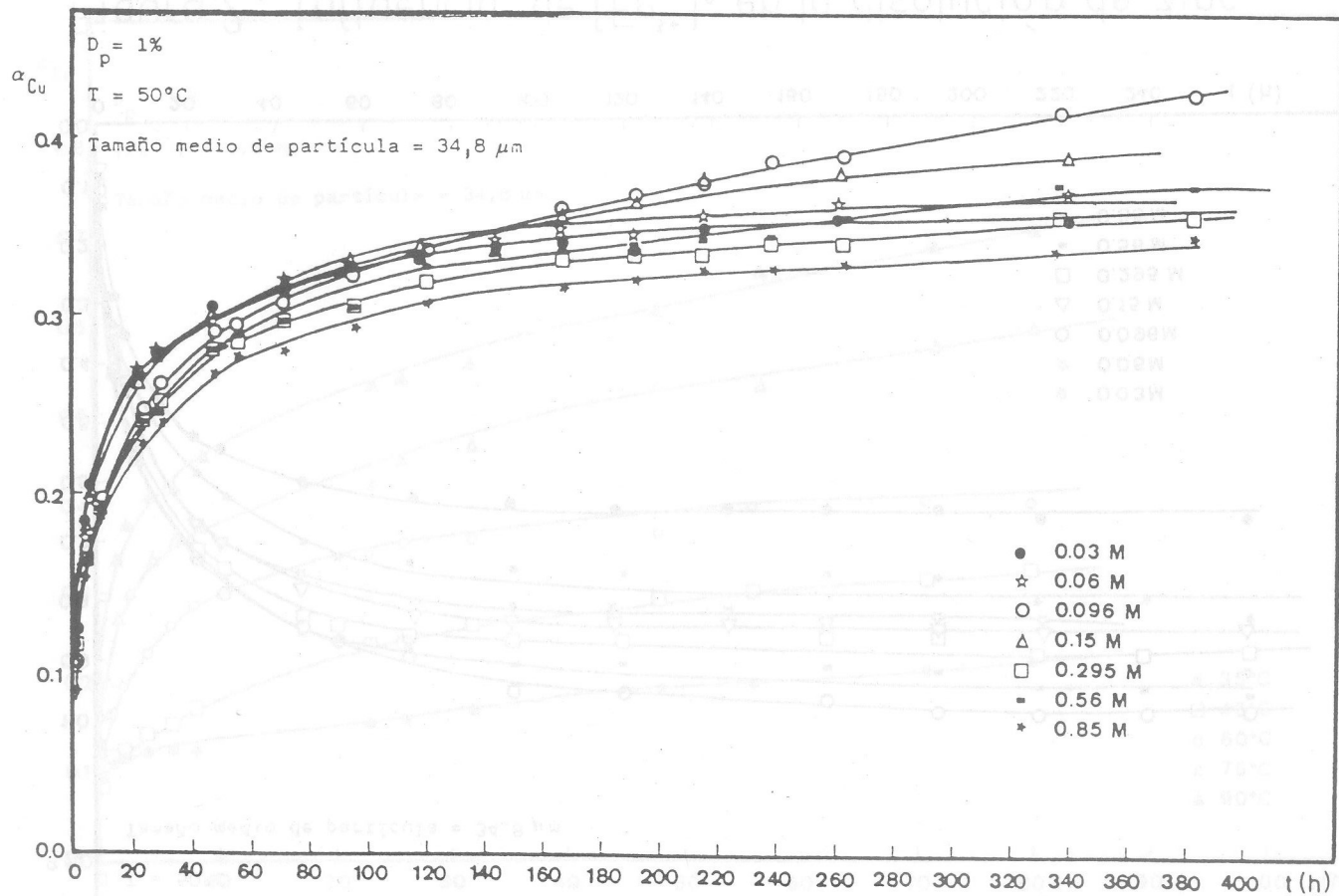


Figura 1. Influencia de $[\text{Fe}^{3+}]_0$ en la disolución de cobre.

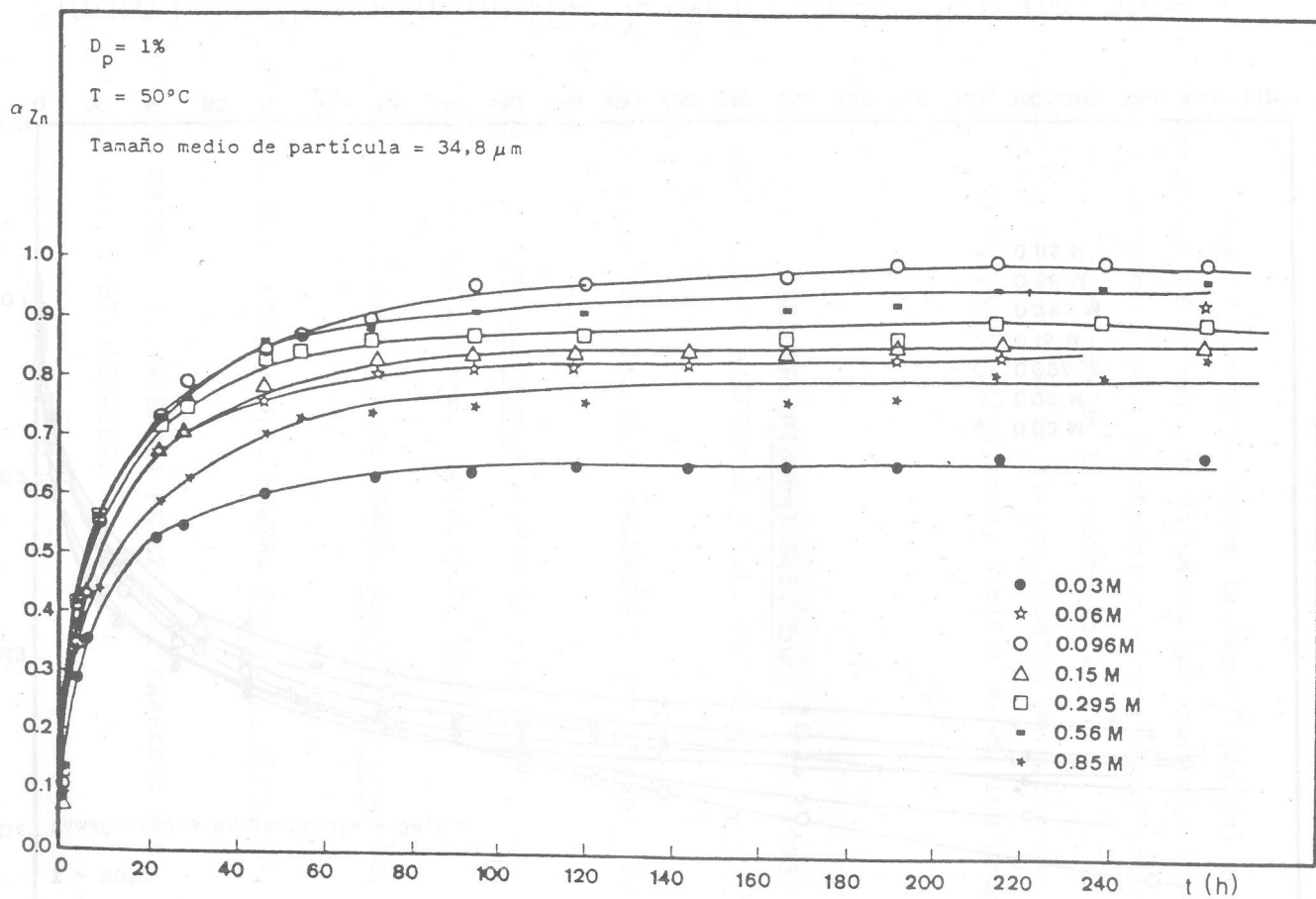


Figura 2. Influencia de $[\text{Fe}^{3+}]_0$ en la disolución de zinc.

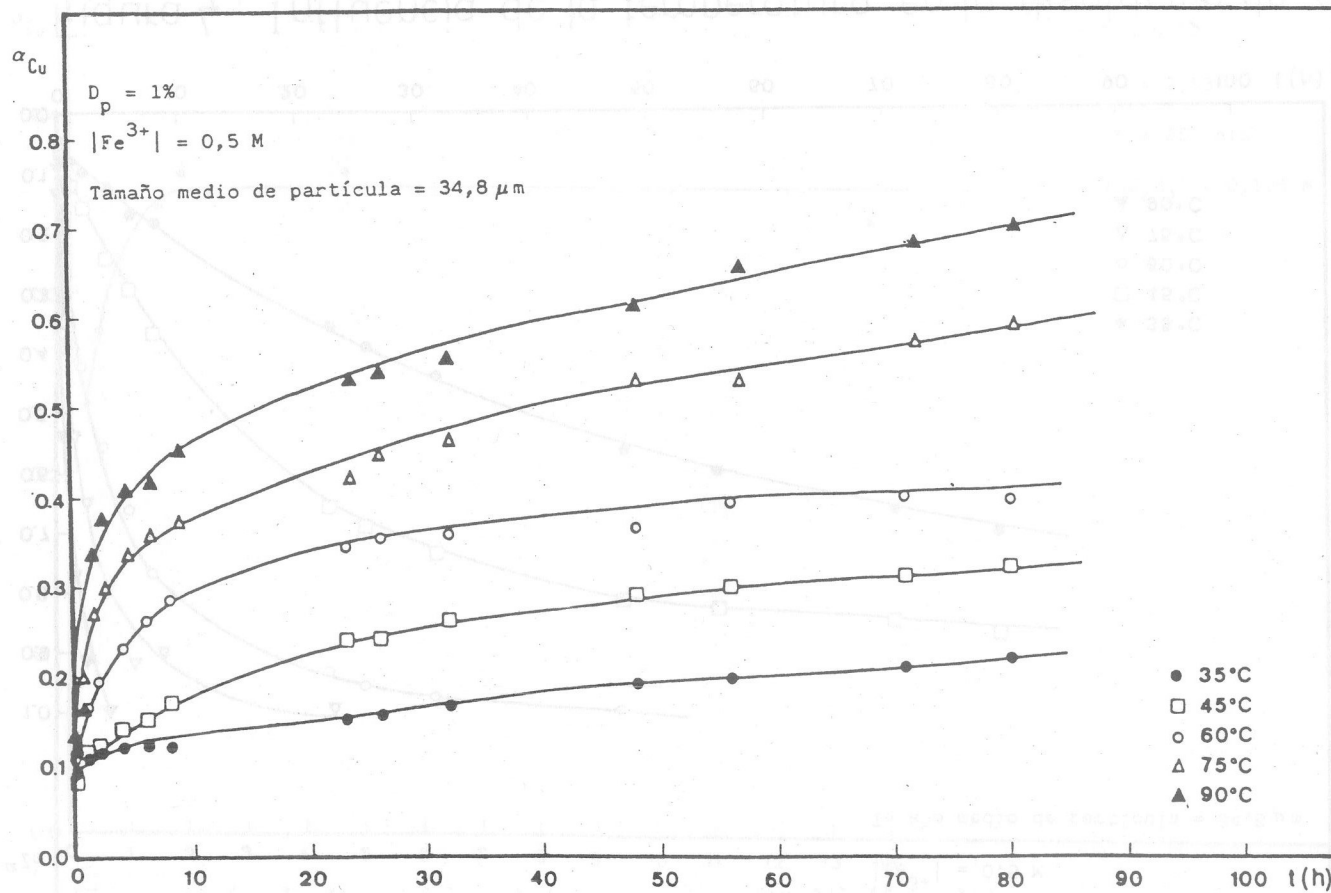


Figura 3. Influencia de la temperatura en la disolución de cobre.

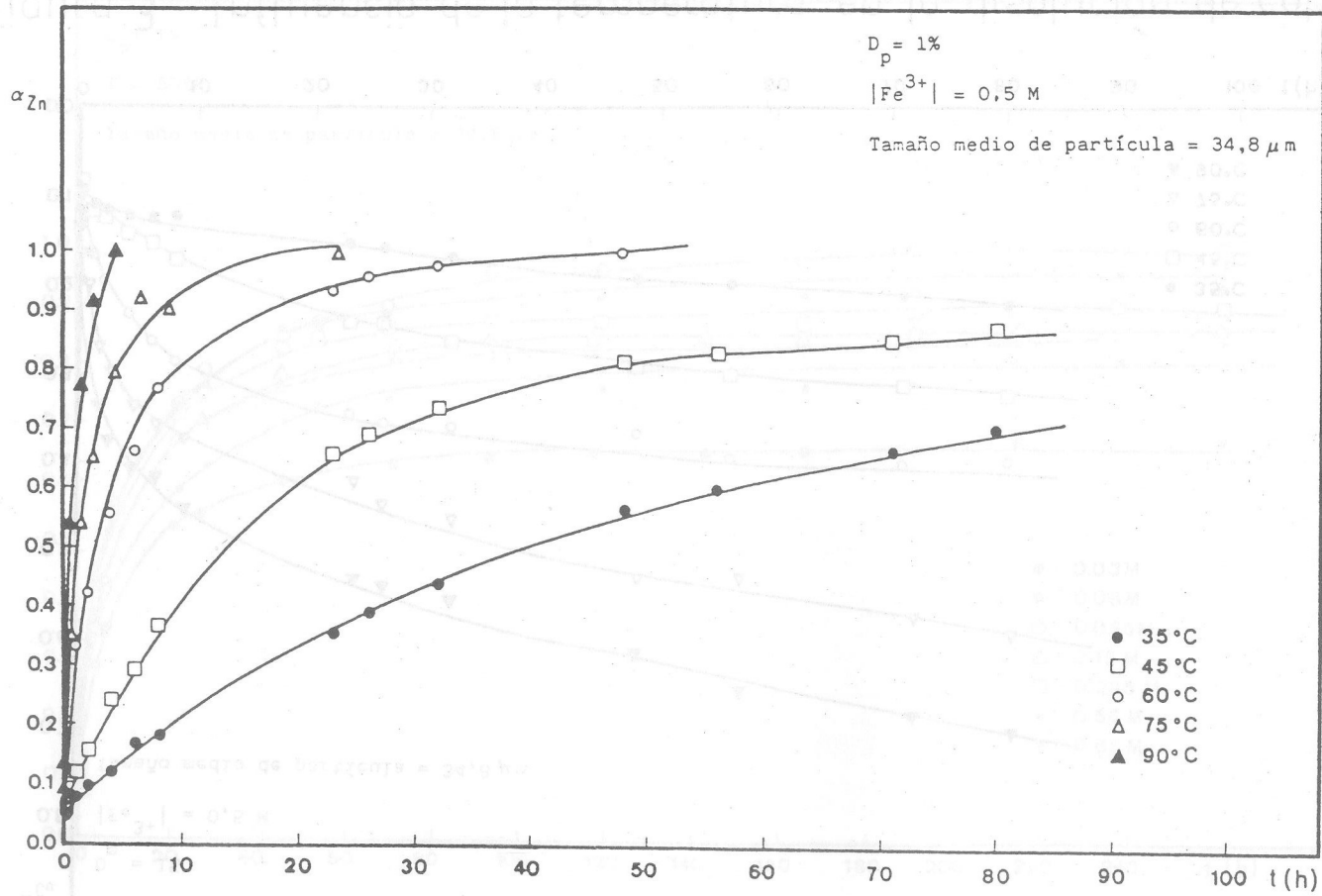


Figura 4. Influencia de la temperatura en la disolución de zinc.

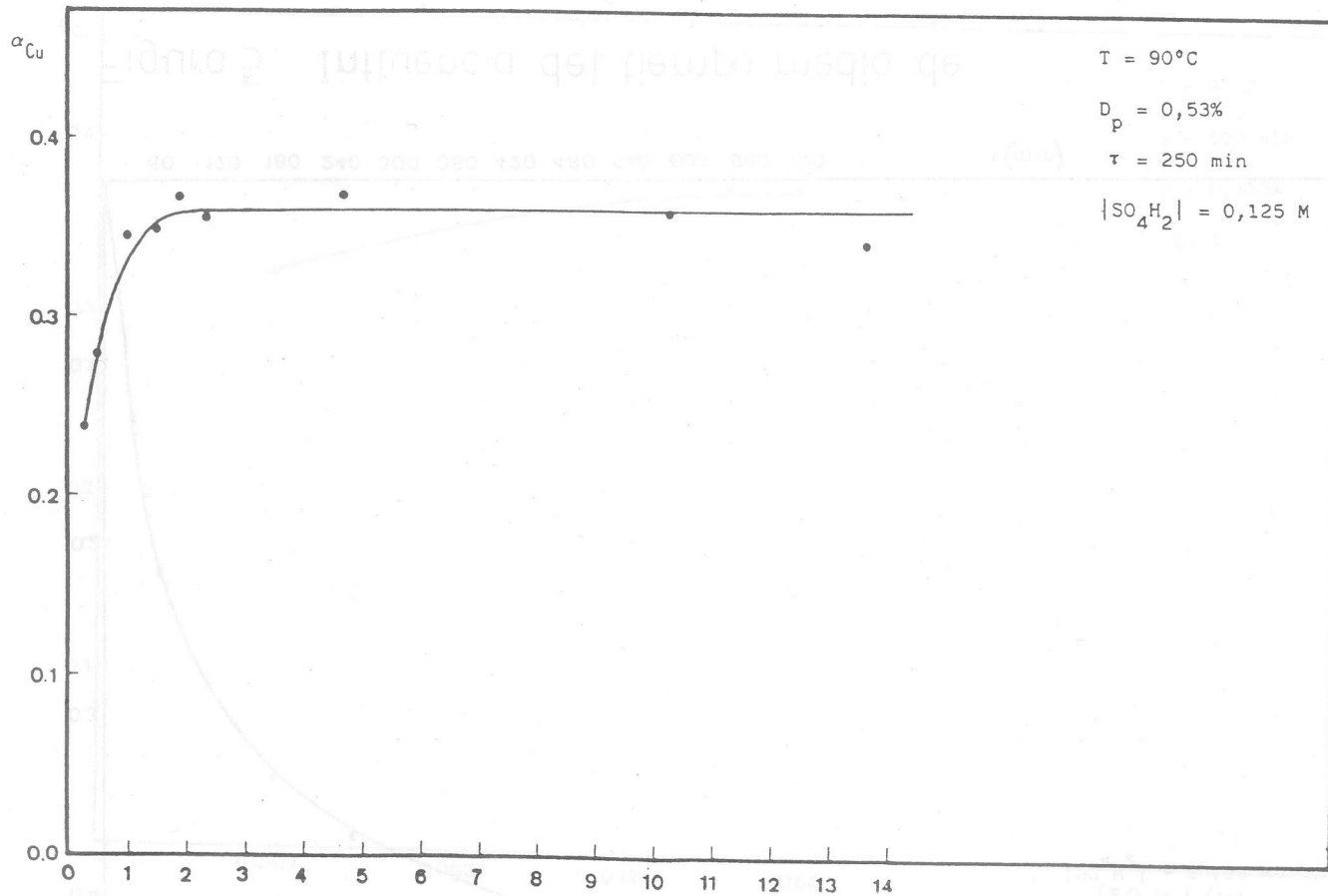


Figura 6 Influencia del cociente $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Cu}^{2+}]_{\text{max}}$ en la extracción de cobre.

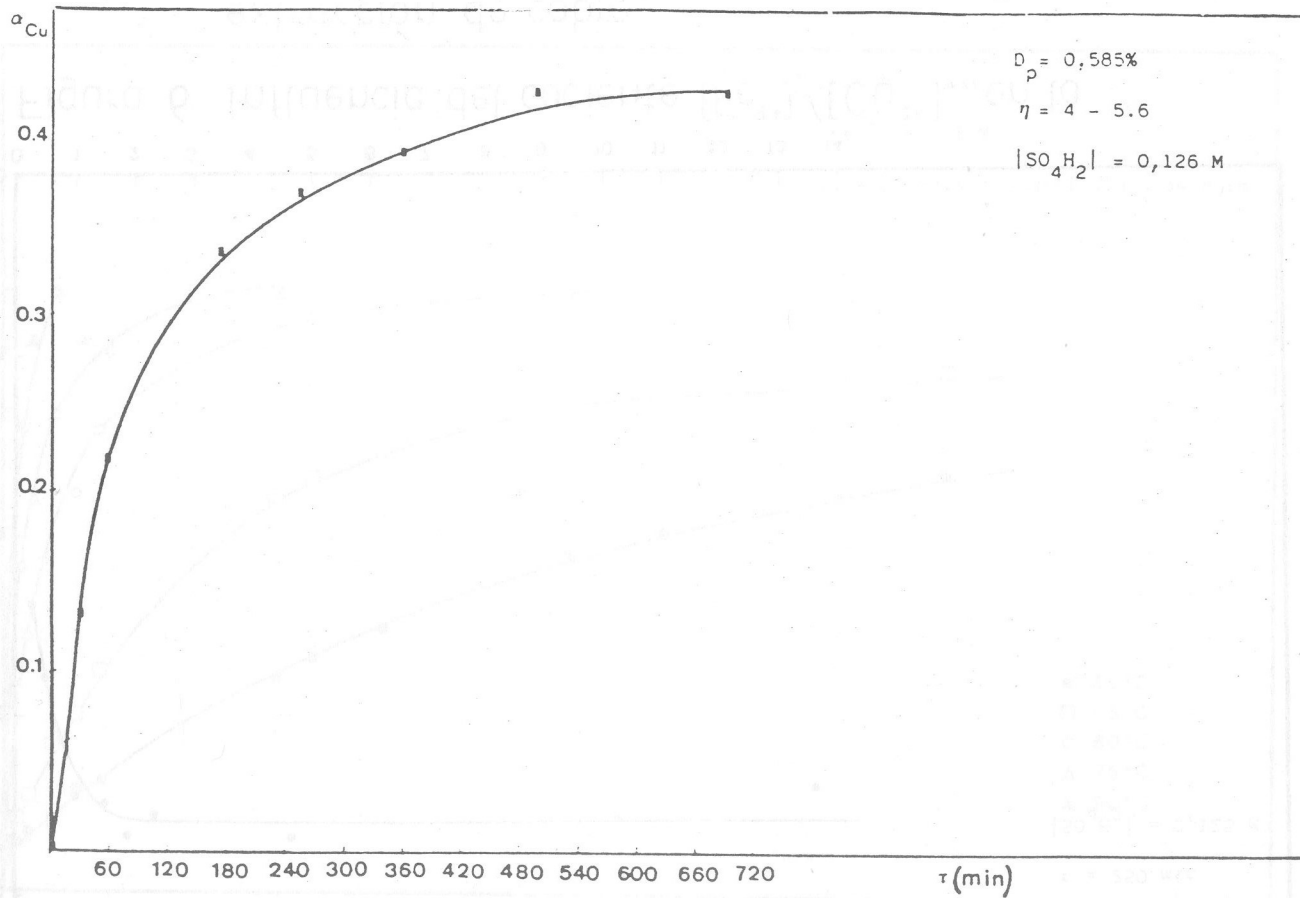


Figura 5. Influencia del tiempo medio de residencia en la extracción de cobre.

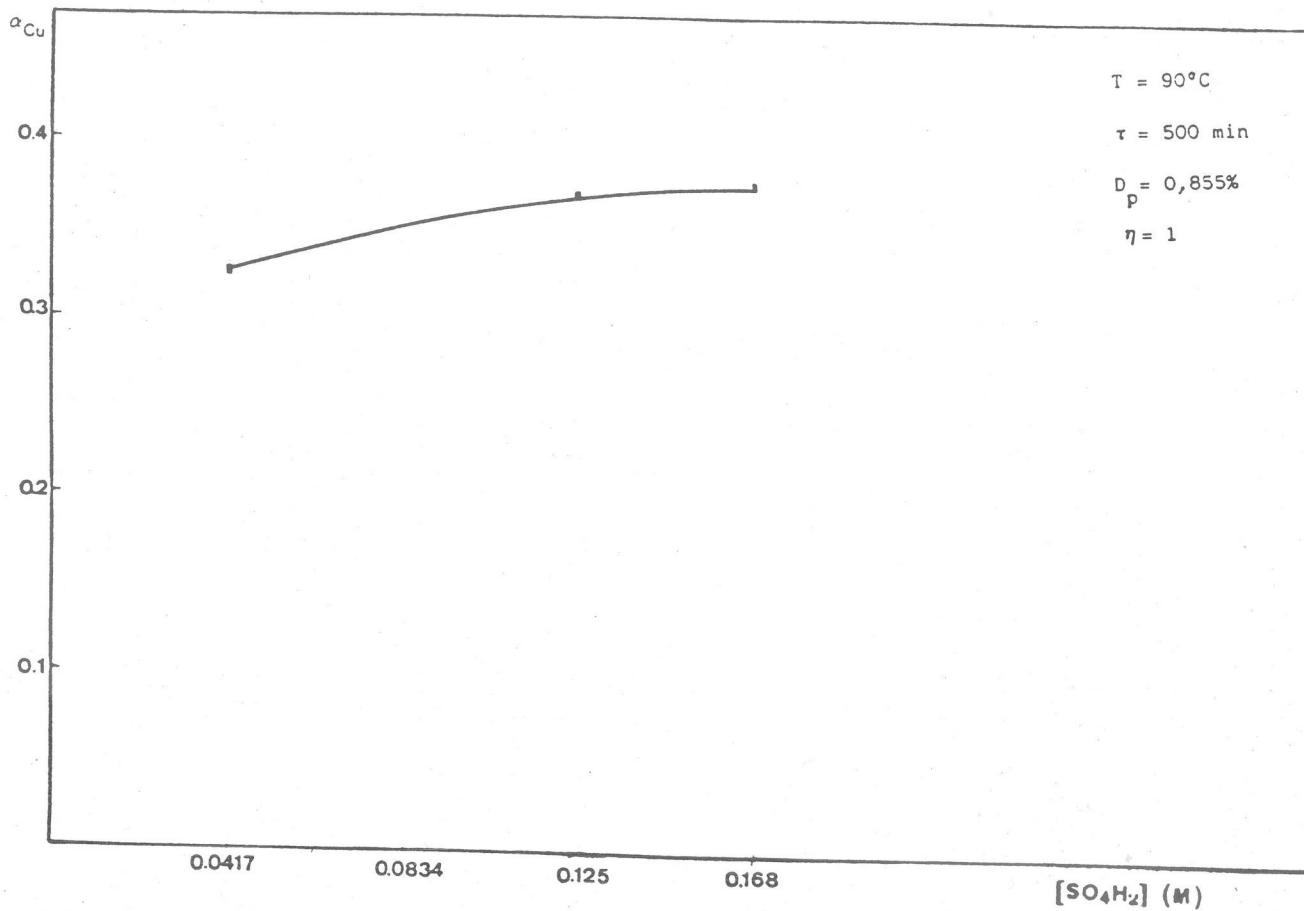


Figura 7 . Influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la extracción de cobre.